

05;12

## **Формирование кремниевых наноразмерных сферических частиц в расплавленном алюминии**

© Ю.П. Волков, В.Б. Байбурин, Н.П. Коннов

Саратовский государственный технический университет  
E-mail: bai@sstu.saratov.su

*Поступило в Редакцию 25 марта 2003 г.  
В окончательной редакции 28 мая 2003 г.*

Методами трансмиссионной электронной микроскопии получено изображение кремниевых наноразмерных частиц, сформировавшихся в расплавленном алюминии, при растворении в нем кремния. Образованные частицы кремния округлой формы имеют размеры от нескольких десятков до 1.5 нм.

В настоящее время значительный интерес вызывают углеродные структуры нанометровых размеров (нанотрубки и фуллерены) [1] и, в частности, разработка новых способов получения подобных наноструктур и поиск областей их применения. Теоретический кремний способен образовывать аналогичные структуры [2], однако до настоящего времени публикации о наблюдении сферических кремниевых частиц нанометрового размера, по нашим данным, отсутствуют.

В настоящей работе предлагается способ формирования кремниевых сферических частиц нанометровых размеров и приводятся результаты трансмиссионной электронной микроскопии подобных структур. Метод основан на известном явлении активного растворения твердого кремния в некоторых расплавленных металлах, в частности в алюминии [3]. Выбор алюминия обусловлен тем, что кремний при растворении не взаимодействует с ним химически [3], что позволяет исключить появление нового соединения.

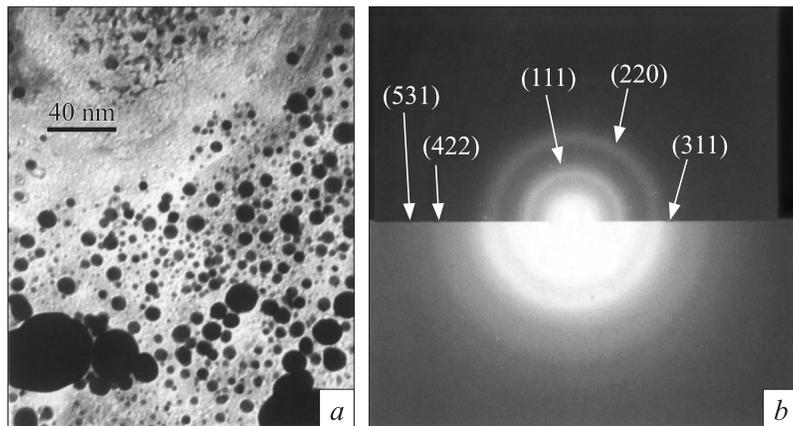
Небольшое количество ( $\sim 0.04$  г) чистого алюминия (99.99%) помещалось на поверхность полированной монокристаллической кремниевой пластины (ЭКДБ-10-26, ориентация 111, толщиной 0.38 мм). Кремниевая пластина устанавливалась в вакуумную напылительную установку (Hitachi HUS 5GB) и при уровне вакуума  $10^{-5}$  Торр нагре-

валясь электрическим током ( $\sim 10 - 20$  А) до плавления алюминия. После расплавления алюминия ток сразу же выключали, алюминию давали остыть и извлекали из вакуумной камеры. Далее алюминий травили в большом количестве 60%-ного раствора соляной кислоты (марки ХЧ) в дистиллированной воде в течение 5 дней. В результате травления вместо шарика из алюминия образовался пористый комочек из кремния, который затем извлекали и промывали несколько раз дистиллированной водой для удаления остатков кислоты и водорастворимых солей алюминия. Далее шарик разрушали ультразвуком (44 kHz, 10 min) в дистиллированной воде и каплю полученной жидкости помещали на сточную для электронной микроскопии, покрытую формваровой пленкой толщиной  $\sim 20$  nm, высушивали на воздухе и исследовали в трансмиссионном электронном микроскопе Hitachi HU-12A (паспортное разрешение 0.2 nm) при ускоряющем напряжении 75 kV.

Наряду с осколками кремния различных размеров, имеющих неправильную форму, было обнаружено значительное количество круглых и сферических частиц различных размеров от нескольких тысяч до единиц nm. На рисунке, *a* показано электронно-микроскопическое изображение частиц сферической формы, а на рисунке, *b* электронная микродифракция от данных частиц, составленная из двух фотографий с малым временем экспозиции — для выявления структуры внутренних колец, и с большим — для получения изображения более слабых внешних колец. Межплоскостные расстояния (рассчитаны для середины толщины колец, точность  $\sim 10\%$ ) составляют: 0.33 nm (111), 0.19 nm (220), 0.16 nm (311), 0.12 nm (422), 0.093 nm (531). Ввиду близости диаметров колец (211) и (311) и большой разницы в яркости, по-видимому, эти два кольца сливаются в одно.

Табличные значения [4] для данных межплоскостных расстояний составляют 0.3138 nm (111), 0.1920 nm (220), 0.1638 nm (311), 0.1108 nm (422), 0.0918 nm (531).

На дифракционных кольцах заметны также точечные рефлексы от кремниевых кристаллов различной ориентации. Точечные рефлексы, лежащие вблизи кольца (111), имеют следующие расстояния (точность измерения  $\sim 3\%$ ): для рефлексов, лежащих на кольце, 0.308 nm (что близко к табличному значению для плоскости (111)), для удаленного от данного кольца рефлекса 0.27 nm. На некоторых дифракционных картинах были получены также рефлексы, лежащие на внутренней стороне



*a* — электронно-микроскопическое изображение кремниевых частиц различных размеров, сформировавшихся внутри расплавленного алюминия при растворении в нем кремния (в правом верхнем углу фотографии видны частицы кремния неправильной формы). *b* — электронная микродифракция от данных сферических частиц.

кольца (111), расстояние для которых составляет 0.373 nm. Наличие рефлексов, расстояния для которых отличны от кремниевых, возможно, вызвано следами хлорида алюминия в образце, образовавшегося при травлении алюминия в соляной кислоте и не до конца отмытого при промывании кремния.

Точечные рефлексы, лежащие на кольце (220), имеют расстояние 0.185 nm, более удаленный — 0.17 nm (что близко к табличному значению для плоскостей (222) и (311) соответственно). Размеры мелких частиц близки к теоретически рассчитанным диаметрам кремниевых фуллеренов Si<sub>60</sub> (1.5 nm [2]), крупные частицы представляют собой, вероятно, аналог углеродной сажи, имеющей, как известно, частицы сферической формы [5] („кремниевую сажу“).

Представляется, что дальнейшие исследования структуры и свойств подобных наноразмерных шариков позволят установить, имеют ли они регулярную структуру, подобную углеродным фуллеренам.

## Список литературы

- [1] Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. // В мире науки. 1991. № 12. С. 14–24.
- [2] Bao-xing Li, Pei-lin Cao, Duan-lin Que // Phys. review B. 2000. V. 61. N 3. P. 1685–1687.
- [3] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1. М., 1962. 608 с.
- [4] Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. 863 с.
- [5] Березкин В.И. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 3. С. 567–572.